

## STUDI AWAL SINTESIS KRISTAL TUNGGAL Fe(III)-tartrat DARI Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DALAM GEL METASILIKAT

**Therra Raditya Grafist, Mohammad Misbah Khunur\*, Yuniar Ponco Prananto**

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya  
Jl. Veteran Malang 65145*

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835  
Email: mmisbahkhunur@ub.ac.id

### ABSTRAK

Kristal tunggal logam tartrat telah banyak disintesis dalam gel metasilikat dan menunjukkan berbagai sifat menarik seperti feroelektrik, dielektrik, piezoelektrik, dan karakteristik optik non-linier, namun untuk logam bervalensi tiga seperti Fe(III) belum banyak dilaporkan. Sintesis kristal tunggal Fe(III)-tartrat dari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam gel metasilikat yang dilakukan dengan metoda tabung gelas tunggal dengan variasi pH 3,0; 3,5; 4,0; dan 4,5. Sedangkan karakterisasi kristal hasil sintesis dilakukan dengan spektrofotometri IR dan XRD. Sintesis dilakukan pada suhu kamar selama 15 hari dengan cara menambahkan larutan supernatan Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> yang dibuat dengan mereaksikan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ke atas gel metasilikat yang sebelumnya telah ditambahkan dengan larutan asam tartrat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kristal tunggal Fe(III)-tartrat dalam gel metasilikat diperoleh pH optimum 3,5 dan rendemen 15,44%. Karakterisasi dengan spektrofotometri IR dan XRD mengindikasikan bahwa kristal hasil sintesis mengandung gugus tartrat.

**Kata kunci:** Fe(III), tartrat, gel metasilikat, kristal tunggal.

### ABSTRACT

Tartrate metal single crystals have been widely synthesized in gel metasilicates which have various interesting properties such as ferroelectric, dielectric, piezoelectric and non-linear optical characteristics. However, three-valent metals such as Fe(III) has not been widely reported. This study reports on the synthesis of single crystal of Fe(III)-tartrate prepared from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in metasilicates gel using single glass tube method with a variation of pH of 3.0; 3.5; 4.0 and 4.5; and reports on the characterization of synthesized crystals using IR spectrophotometry and powder-XRD. The synthesis was performed at room temperature for 15 days by adding solution of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as supernatant onto metasilicates gel which already added with tartaric acid. The supernatant was previously prepared by reacting Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The results showed that single crystal of Fe(III)-tartrate was obtained at optimum pH 3.5 and a yield of 15.44%. Characterization by IR spectrophotometry and XRD results indicate that the synthesized crystals containing tartrate groups.

**Keywords:** Fe(III), tartrate, gel metasilicates, single crystal.

### PENDAHULUAN

Kristal tunggal M(II)-tartrat dengan logam seperti kalsium, barium, besi, mangan, seng, tembaga, dan kadmium dilaporkan memiliki banyak manfaat, antara lain dalam teknologi semikonduktor, optik, dan kedokteran [1-7]. Secara umum, kristal tunggal tartrat menunjukkan sifat feroelektrik, dielektrik, piezoelektrik, dan karakteristik optik non-linier. Kristal tunggal tartrat dapat tumbuh besar dalam gel dan tidak mudah larut dalam air sehingga banyak digunakan sebagai transduser dan resonator [8].

Berdasarkan hasil penelitian tentang sintesis kristal tunggal tartrat dalam gel metasilikat dengan logam yang memiliki bilangan oksidasi tiga, seperti logam dari golongan tanah jarang (*rare earth*) mulai banyak dilaporkan [7,8], namun untuk logam transisi deret pertama belum banyak dilaporkan. Hal ini karena kestabilan dan reaktivitas M(III) berbeda dengan M(II). Adanya perbedaan sifat tersebut juga membuka peluang diperolehnya senyawa baru yang dapat memiliki sifat lebih menarik daripada yang ditunjukkan oleh M(II)-tartrat. Pada penelitian ini, digunakan Fe(III) dikarenakan sifat paramagnetiknya sehingga diharapkan dapat menambah sifat kemagnetan dari senyawa yang dihasilkan. Fe(III) juga secara alami banyak ditemukan dalam batuan alam misalnya pasir besi yang mayoritas penyusunnya adalah senyawa oksida besi seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sehingga nilai manfaat mineral ini dapat ditingkatkan. Dalam rangka mengembangkan material berbasis kristal tunggal tartrat dan sekaligus peningkatan nilai manfaat mineral besi, sintesis kristal tunggal Fe(III)-tartrat perlu untuk dilakukan. Sebagai langkah awal, kajian tentang pengaruh pH gel dalam sintesis kristal tunggal Fe(III)-tartrat perlu untuk dipelajari terlebih dahulu.

Sintesis logam tartrat umumnya dilakukan dalam gel metasilikat karena tartrat mudah terdekomposisi pada suhu tinggi sehingga sulit dihasilkan dari metoda pelelehan [1]. Selain itu, gel metasilikat merupakan suatu polimer anorganik yang tersusun atas tautan silang Si-O-Si dan memiliki rongga yang dapat digunakan sebagai tempat tumbuhnya kristal. Gel ini relatif stabil pada suhu ruang serta tidak bereaksi dengan reaktan yang digunakan ataupun kristal yang dihasilkan sehingga peluang dihasilkannya tumbuh inti kristal lebih besar [9,10]. Pembuatan kristal tunggal dalam gel sangat dipengaruhi oleh keasaman gel, konsentrasi supernatan, suhu, lama penumbuhan, dan teknik penumbuhan [10,11].

## **METODA PENELITIAN**

### **Bahan dan alat**

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain serbuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%, padatan natrium metasilikat ( $\text{NaSiO}_3$ ), padatan asam tartrat ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), dan metanol.

Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah pH meter (Orion model 420A), neraca analitis (Mettler PE 300), botol semprot, tabung tunggal (diameter 2,5 cm; panjang 20 cm), oven (HERAUS KR170E), Spektrofotometri Inframerah (FTIR JASCO FT/IR – 5300) dan powder-XRD (PANalytical X'pert Pro).

### **Prosedur preparasi larutan supernatan dan gel metasilikat**

Pembuatan larutan supernatan  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  1 M dilakukan dengan melarutkan 53,5g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan 150 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M, diaduk hingga padatan larut dan ditambahkan dengan sedikit akuades. Larutan lalu dituangkan dalam labu ukur 250 mL dan ditambah akuades sampai tanda batas dan dikocok hingga homogen. Sedangkan preparasi gel dilakukan dengan menambahkan larutan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  1M ke dalam gelas kimia yang telah berisi 15 mL larutan asam tartrat 1M dan 4 mL larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M hingga diperoleh pH 3,0; 3,5; 4,0; dan 4,5. Kemudian, sebanyak 20 mL larutan tersebut dipindahkan ke tabung gelas tunggal (diameter 2,5 cm dan panjang 20 cm) dan disimpan pada suhu kamar selama 5 hari hingga terbentuk gel.

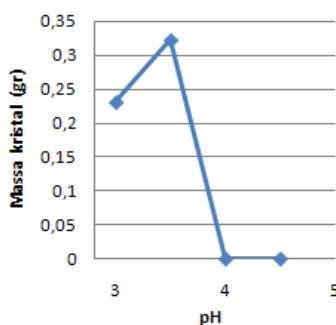
### **Sintesis dan karakterisasi kristal tunggal**

Setelah gel terbentuk, larutan supernatan  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sebanyak 10mL ditambahkan di atas gel secara perlahan melalui dinding tabung. Tabung kemudian ditutup dengan aluminium foil dan disimpan di rak pada suhu kamar selama 15 hari. Setelah 15 hari, padatan yang terbentuk di dalam gel dipisahkan dengan cara melarutkan gel dengan akuades panas dan disaring dengan kertas saring. Kristal yang diperoleh dicuci dengan metanol dan dikeringkan dalam oven beberapa menit dengan temperatur kurang lebih  $60^\circ\text{C}$ . Kristal kemudian disimpan dalam desikator hingga diperoleh massa konstan. Kristal selanjutnya dianalisa dengan *powder*-XRD untuk mempelajari pola difraksi, dan dengan spektrofotometer inframerah (metoda pelet KBr) untuk memastikan keberadaan gugus fungsi organik (tartrat) yang terdapat di dalam kristal.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

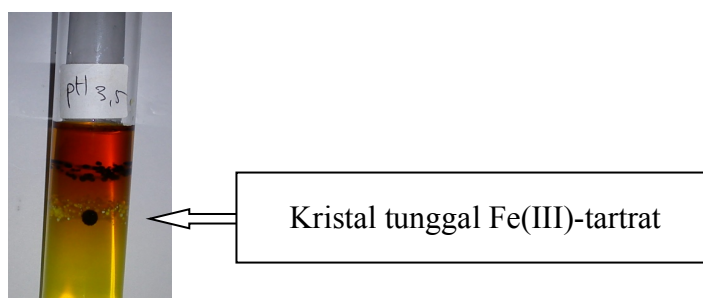
### **Sintesis kristal tunggal Fe(III)-tartrat**

Sintesis Fe(III)-tartrat dilakukan dalam gel metasilikat dengan variasi pH antara 3 hingga 4,5 selama 15 hari. Hal ini dilakukan karena pada pH kurang dari 3, peluang terbentuknya kristal Na-tartrat cukup besar [8], sehingga  $\text{Fe}^{3+}$  harus berkompetisi dengan  $\text{Na}^+$  yang sebelumnya sudah ada di dalam gel yang berasal dari natrium metasilikat. Sedangkan pada pH di atas 4,5 diperkirakan  $\text{Fe}^{3+}$  akan terendapkan sebagai hidroksidanya yaitu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  tergantung konsentrasi yang digunakan. Oleh karena itu, secara teoritis, kristal Fe(III)-tartrat dapat disintesis pada pH diantara 3,0 – 4,5.



**Gambar 1.** Pengaruh pH terhadap massa kristal Fe(III)-tartrat hasil sintesis

Berdasarkan hasil penelitian, diperoleh data massa kristal hasil sintesis (Gambar 1) yang bervariasi, dimana pada pH 3,0 hingga pH 3,5 terjadi kenaikan massa, namun sebaliknya penurunan massa yang tajam terjadi pada pH 4,0 dan 4,5. Kristal yang dihasilkan berwarna hitam kecoklatan dan merupakan kumpulan kristal kecil yang tumbuh berhimpitan membentuk kristal menyerupai bola (Gambar 2). Tidak diperolehnya kristal pada pH 4,0 dan 4,5 karena pada pH tersebut terbentuk endapan putih di permukaan gel yang diperkirakan adalah endapan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sehingga hanya sedikit  $\text{Fe}^{3+}$  yang berdifusi ke dalam gel karena terhalang endapan tersebut. Hal ini diindikasikan dari warna gel yang kuning terang dibandingkan pada pH 3,5. Pada pH 3,5 warna gel berubah menjadi agak coklat kekuningan karena larutan supernatan berdifusi secara optimal dan menghasilkan kristal. Sedikitnya  $\text{Fe}^{3+}$  yang berdifusi ke dalam gel pada pH 4,0 dan 4,5 juga berdampak pada lamanya waktu yang dibutuhkan untuk kristalisasi karena hanya sedikit  $\text{Fe}^{3+}$  yang berdifusi ke dalam gel dan bereaksi dengan ion tartrat. Diperkirakan, apabila waktu penumbuhan dilanjutkan hingga 30 hari, maka akan diperoleh kristal hasil sintesis, namun rendemen yang dihasilkan tetap relatif sedikit karena sebagian  $\text{Fe}^{3+}$  sudah mengendap di permukaan gel.

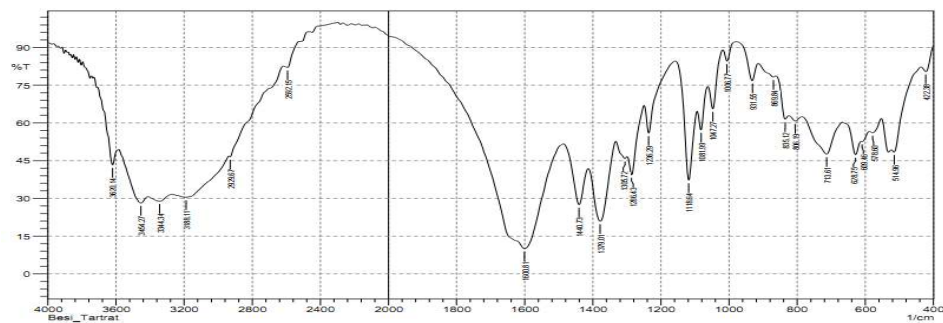


**Gambar 2.** Foto kristal hasil sintesis dalam gel pada pH 3,5

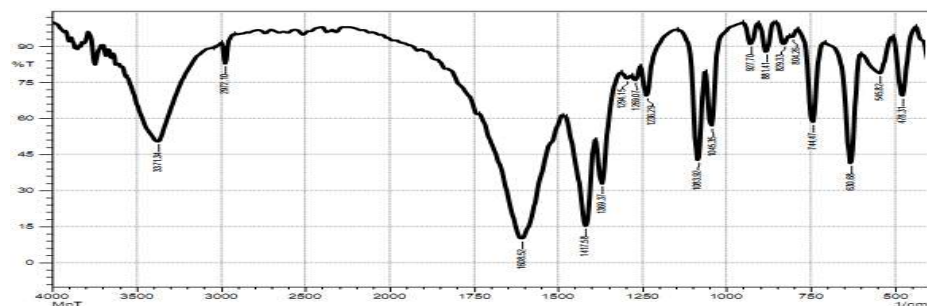
### Karakterisasi kristal hasil sintesis

Kristal yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR dan *powder*-XRD. Spektra hasil analisa dengan FTIR ditunjukkan pada Gambar 3, sedangkan difraktogram XRD

ditunjukkan pada Gambar 4. Berdasarkan analisa serapan pada spektra kristal hasil sintesis, terdapat serapan khas ion tartrat pada bilangan gelombang sekitar  $3300\text{ cm}^{-1}$  –  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  dan  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Spektra tersebut juga identik dengan spektra kristal tunggal logam tartrat lain yang pernah dilaporkan sebelumnya (Tabel 1).



**Gambar 3.** Spektrum inframerah kristal hasil sintesis



**Gambar 4.** Spektrum IR kristal tunggal  $\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  [12]

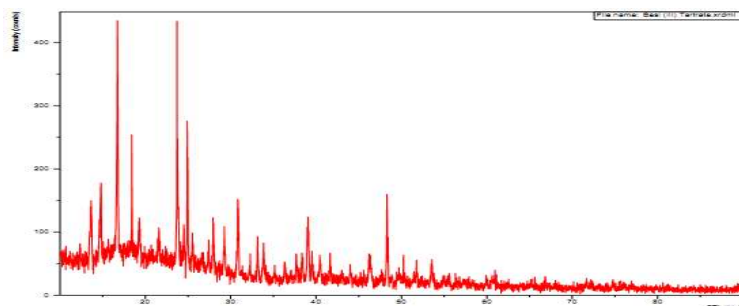
Berdasarkan data spektra, sebagian besar merupakan jenis gelombang karakteristik untuk senyawa tartrat. yakni dari serapan lebar O-H  $3400\text{ cm}^{-1}$ , serapan C-H pada  $2900\text{ cm}^{-1}$ , serapan C=O di daerah  $1600\text{ cm}^{-1}$ , dan serapan tajam di daerah  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabel 1.** Perbandingan serapan IR kristal sintesis dengan serapan IR perbandingan.

Serapan IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Jenis Vibrasi
Kristal sintesis	Kristal perbandingan	
3454	3454	O-H regangan
3344		O-H regangan (air)
2929	2917	C-H regangan
1600	1608	regangan C=O
1379	1369	g(C=O) + d (O-C=O)
		regangan OH
1118	1105	sekunder
422 ( $\text{Fe}^{3+}$ )	429 ( $\text{Mn}^{2+}$ )	Logam-O

Selain spektrum kristal hasil sintesis juga disertakan spektrum  $\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  dari penelitian Kurniawan [12] (gambar 4) sebagai perbandingan. Berdasarkan perbandingan terlihat adanya perbedaan serapan O-H pada serapan  $3344\text{ cm}^{-1}$  yang disebabkan oleh adanya pengotor yang dibuktikan oleh data interpretasi yang menunjukkan adanya jenis vibrasi O-H

air. Pada serapan C-H  $sp^3$  terjadi pergeseran serapan yang relatif rendah antara kristal hasil sintesis dan kristal pembanding  $MnC_4H_4O_6$  sehingga masih diasumsikan sama. Salah satu cara untuk membuktikan adanya ion tartrat dalam kedua kristal adalah adanya serapan C=O di daerah  $1600\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan rentang serapan yang relatif sama. Pada serapan  $g(C=O) + d(O-C=O)$  juga terjadi pergeseran yang mengindikasikan bahwa terdapat ketidaksetaraan pada ikatan gugus karbonil pada kedua logam. Untuk melihat serapan logam pada kristal Fe(III)-tartrat dan kristal pembanding  $MnC_4H_4O_6$  maka digunakan pendekatan hukum Hooke. Berdasarkan perhitungan didapatkan vibrasi Mn-O di daerah  $829\text{ cm}^{-1}$  sedangkan vibrasi  $Fe_2O_3$  terdapat di daerah  $422\text{ cm}^{-1}$ . Walaupun berdasarkan interpretasi spektrum IR di atas, terdapat sedikit perbedaan serapan namun kedua kristal menunjukkan adanya gugus-gugus senyawa tartrat. Dari analisis kristal hasil sintesis menggunakan *powder-XRD* dihasilkan difraktogram yang ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Difraktogram kristal hasil sintesis

## KESIMPULAN

Kristal tunggal Fe(III)-tartrat dapat disintesis dalam gel metasilikat dengan pH optimum 3,5 dan rendemen 15,44%. Kristal yang dihasilkan berbentuk bola-bola berukuran kecil, berwarna hitam kecoklatan dan tidak larut dalam akuades, aseton, dan metanol. Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer IR menunjukkan bahwa kristal mengandung gugus tartrat sedangkan dengan *powder-XRD* belum dapat diinterpretasikan secara pasti.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Shajan, X. S. and Mahadevan, C., 2004, *On the Growth of Calcium Tartrate Tetrahydrate Single Crystals*, Bulletin of Material Science, vol. 27 (4): 327 – 331.
2. Bachhav, S.K., P.A. Savale dan S.T. Pawar, 2010, *Growth and Study of BaTr Single Crystals by Gel Technique*, Advanced in Applied Science Research, vol. 1(1): 26-33.

3. Patil, N. S., P.A. Savale, S.K. Bachhav dan S.T. Pawar, 2011, *Synthesis and Characterization of CdTr Single Crystals by Gel Technique*, Archives of Physics Research, vol. 1 (4): 151-159.
4. T. Lopez, J. Stockel, J. Peraza, M. E. Torres, A. C. Yanes, 1995, *Infrared Spectroscopic, Thermal and Electromagnetic Studies of Zinc Tartrate Single Crystals Grown by the Silica-Gel Technique*, Crystal Research and Technology, 30, 677–683.
5. Joshi, S.J., B.B. Parekh, K.D. Vohra dan M.J. Joshi, 2006, *Growth and Characterization of Gel Grown Pure and Mixed Iron–Manganese levo-Tartrate Crystals*, Bulletin of Material Science, vol. 29 (3): 307-312.
6. George S., 2004, *Growth, Characterization, and Properties Studies of Calcium Tartrate and Copper Tartrate Single Crystals*, M.Phil Thesis, University of Calicut, Kerala.
7. H.M. Patil, D.K. Sawant, D.S. Bhavsar, J.H. Patil, K.D. Girase, 2011, *Crystallographic and FT-IR Characteristics of Gel Grown Cerium Tartrate Crystals*, Archives of Physics Research, vol. 2 (1): 239-245.
8. H.M. Patil, D.K. Sawant, D.S. Bhavsar, J.H. Patil, K.D. Girase, 2010, *Nucleation and Growth of Lanthanum Tartrate Crystals in Silica Gel*, Archives of Physics Research, vol. 1 (4): 168-175.
9. Henisch, H., 1988, *Crystal in Gel and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Australia
10. Patel, A. R., and Rao, A. V., 1982, *Crystal Growth in Gel Media*, Bulletin of Material Science, vol. 4 (5): 527 - 548.
11. Suib, S. L., 1985, *Crystal Growth in Gel*, Journal of Chemical Education, vol. 62 (1): 81-82.
12. Kurniawan, G.W., 2012, *Study Pengaruh Konsentrasi Ion Cu(II) pada Sintesis Kristal Tunggal Mangan-Tembaga Tartrat ( $Mn_xCu_yC_4H_4O_6$ ) dalam Gel Metasilikat*, Skripsi, Universitas Brawijaya : Malang.